

EP 0 726 7

FEZ

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 JAN 2000	
IPD	PCT

## Bescheinigung

Die Daimler-Benz Aktiengesellschaft in Stuttgart/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffs an Bord eines Kraftfahrzeugs"

am 2. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die DaimlerChrysler AG in Stuttgart/Deutschland umgeschrieben worden.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 10 G 29/16 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 5. November 1999

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

*Seiler*

Seiler

Aktenzeichen: 198 4 397.3

5

## **Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffs an Bord eines Kraftfahrzeugs**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffs an Bord eines Kraftfahrzeugs.

15 Die Entschwefelung von motorischem Kraftstoff erfolgt üblicherweise mit großchemischen Verfahren in Raffinerien bei der Herstellung des Kraftstoffs. Bekannte Verfahren hierzu sind Extraktion, Adsorption (z.B. **US 5,360,536**), Destillation oder mikrobiologische Prozesse. Die handelsüblichen Motorkraftstoffe in Europa weisen derzeit einen Restschwefelgehalt von ca. 200 ppm auf. Dieser ist im Hinblick auf die Schwefelverträglichkeit moderner Abgasnachbehandlungssysteme, die Adsorber und Katalysatoren enthalten, problematisch. Es sind deshalb Restschwefelgehalte von kleiner 10 ppm anzustreben.

20

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Abtrennung schwefelhaltiger Komponenten aus einem motorischen Kraftstoff zu schaffen, daß zur Anwendung in mobilen Systemen geeignet ist. Insbesondere sollte zu seiner Durchführung nur ein geringes Bauvolumen und ein geringes Gewicht benötigt werden.

25

Diese Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

30

Erfindungsgemäß erfolgt die Entschwefelung des Kraftstoffs an Bord des Kraftfahrzeugs durch selektive Abtrennung der schwefelhaltigen Kraftstoffkomponenten mittels Flüssigphasen-Adsorption. Dabei wird ein Adsorptionsmaterial eingesetzt, daß selektiv im wesentlichen nur die schwefelhaltigen Kraftstoffkomponenten adsorbiert.

Als Adsorptionsmittel werden insbesondere Festkörper mit hoher Oberfläche (insbesondere im Bereich von 10 bis 1600 m<sup>2</sup>/g) eingesetzt, vor allem solche Substanzen, die Al, Mg, Si oder Ti in oxidischer Form enthalten. Beispiele hierfür sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Zeolithe, Hydrotalcite oder Mischoxide. Ebenfalls eingesetzt

- 5 werden können Dotierungen der genannten Substanzen mit einem Metall, wie z.B. einem Alkalimetall, einem Erdalkalimetall, einem Seltenerdmetall, oder Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, V oder Zn. Auch biogene Materialien wie z.B. Enzyme können eingesetzt werden. Darüber hinaus ist die Umwandlung des im Kraftstoff enthaltenen Schwefels in andere Schwefelverbindungen durch Mikroorganismen, die mit dem Kraftstoff in
- 10 Kontakt gebracht werden, möglich.

Das Adsorptionsmaterial weist eine zeitlich begrenzte Trennleistung auf und muß nach einiger Zeit im Rahmen der Wartungsintervalle des Fahrzeugs ausgetauscht werden. In einer alternativen Ausführung kann das Adsorptionsmaterial aber auch an

15 Bord des Kraftfahrzeugs regeneriert werden, insbesondere durch thermische Behandlung. Die Regeneration kann vorteilhaft durch Thermostatisierung mittels des im Fahrzeug vorhandenen Kühlmittelkreislaufs (ca. 80°C) oder Motorölkreislaufs (>100°C) erfolgen.

- 20 In einer vorteilhaften Ausführung können Adsorptionsvorrichtung und Kraftstofffilter in einer baulichen Einheit integriert werden. Dabei können Adsorptionsmaterial und das Material für die Kraftstofffilterung zum Beispiel unmittelbar neben- oder aufeinander angeordnet oder geschichtet werden.

- 25 Durch Einsatz des gewonnenen schwefelarmen Kraftstoffs kann die Lebensdauer von modernen Abgasnachbehandlungssystemen wesentlich verlängert werden.

Der schwefelarme Kraftstoff eignet sich dabei insbesondere zur Zugabe im Magerbetrieb eines Ottomotors.

- 30 Bei einem Dieselmotor kann durch Zugabe von schwefelarmen Dieselmotorkraftstoff die Partikelemission im Abgas gemindert werden.

Neben der Anwendung als motorischer Kraftstoff kann der schwefelarme Kraftstoff auch als Reduktionsmittel für Entstickungskatalysatoren in magerem Abgas eingesetzt werden.

5

Eine weitere Anwendung des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen schwefelarmen Kraftstoffs ist der Einsatz bei der Desulfatisierung eines Katalysators in einem Abgasnachbehandlungssystem eines Motors. Im Abgasnachbehandlungssystem sammelt sich auf der Oberfläche des Katalysators von Zeit zu Zeit Schwefel an, der durch Regeneration (Desorption) entfernt wird. Dies kann nur bei schwefelarmem Abgas erfolgen.

10

Der apparative Aufwand zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist gering. Folglich können auch Bauvolumen und Gewicht klein gehalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich deshalb für den Einsatz in allen mobilen Systemen wie Personen- oder Nutzfahrzeuge oder in schienenengebundenen Fahrzeugen.

15

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die schwefelarme Kraftstofffraktion sofort beim Starten des Motors an Bord zur Verfügung steht. Auf einen zusätzlichen Vorratstank für schwefelarmen Kraftstoff speziell für die Kaltstartphase kann deshalb verzichtet werden.

20

Der gewonnene schwefelarme Kraftstoff kann entweder direkt genutzt oder in einem Vorratsbehälter gespeichert werden.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für alle motorischen Kraftstoffe, insbesondere Otto- oder Dieselmotorkraftstoffe, Kerosin oder Methanol einsetzbar.

30

Die Erfindung wird anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein erster Aufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2 ein zweiter Aufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 3 eine Adsorptionsvorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

Fig. 4 ein Versuchsaufbau zur Bestimmung der Adsorbereigenschaften und Adsorberkapazität;

5 Fig. 5 die Auswirkung des Kraftstoffschwefelgehalts auf die  $\text{NO}_x$ -Konversion eines Abgasnachbehandlungssystems.

Die Adsorptionsvorrichtung kann nach der Kraftstoffpumpe in Reihenschaltung (Fig. 1) oder als Bypass zur normalen Kraftstoffversorgung (Fig. 2) geschaltet sein.

10

Eine Anordnung mit Reihenschaltung von Kraftstoffpumpe und Adsorptionsvorrichtung zeigt Fig. 1. Der Kraftstoff wird mittels elektrischer Kraftstoffpumpe KP aus dem Kraftstofftank KT entnommen, durchläuft anschließend die erfindungsgemäße Adsorptionsvorrichtung AD, bevor er über die Einspritzdüse ED dem Motor zugeführt wird. Das Ansaugrohr des Motors ist mit AR bezeichnet. Bei der hier dargestellten Reihenschaltung wird sämtlicher, dem Motor zugeführter Kraftstoff entschwefelt.

15

Bei der Bypassschaltung, kann über ein Ventil V zwischen dem normalen Zweig ohne Adsorptionsvorrichtung und dem Zweig mit Adsorptionsvorrichtung umgeschaltet werden. Dadurch ist es möglich, die Entschwefelung nur in bestimmten Betriebsphasen des Motors einzusetzen. So kann die Entschwefelung zum Beispiel gezielt nur im Magerbetrieb des Motors und bei der Desulfatisierung des im Abgasnachbehandlungssystem enthaltenen Adsorberkatalysators eingeschaltet werden. Durch die dargestellte Bypassschaltung kann die Laufleistung der Adsorptionsvorrichtung erhöht oder diese kleiner ausgelegt werden.

20

25

Die Fig. 3 zeigt in schematischer Darstellung eine Adsorptionseinrichtung in der Form einer Trennsäule, deren Inneres von dem Adsorptionsmaterial erfüllt ist. Das zu trennende schwefelhaltige Kraftstoffgemisch wird unverdünnt in den Eingang der Trennsäule und an das Adsorptionsmaterial gegeben. An dem Adsorptionsmaterial werden die schwefelhaltigen Kraftstoffkomponenten selektiv adsorbiert. Die nicht adsorbierten, schwweifreien, (im allgemeinen leichtsiedenden) Kraftstoffkomponenten verlassen als Eluat die Trennsäule am gegenüberliegenden Ende. Die Trenn-

30

säule ist von einem Ringkanal umgeben, der von einem Wärmeträger zur Temperierung der Trennsäule durchflossen wird.

5 In Fig. 4 ist der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Adsorbereigenschaften und der Adsorberkapazität dargestellt. Der Kraftstoff wird einem Vorratsgefäß entnommen und über eine HPLC-Pumpe (max. Durchsatz 10 ml/min) durch die thermostatisierte Adsorptionssäule gefördert. Für eine quantitative Analyse kann das Eluat offline mittels Gaschromatograph und Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht werden.

10 In Fig. 5 ist die Auswirkung des Kraftstoffschwefelgehalts auf die  $\text{NO}_x$ -Konversion eines Abgasnachbehandlungssystems dargestellt. Auf der Abszisse ist die Betriebsdauer (in Stunden) aufgetragen, auf der Ordinate die  $\text{NO}_x$ -Konversion (in %). Es wurden zwei Meßreihen für die Schwefelgehalte 31 ppm und 130 ppm mit demselben Katalysatortyp aufgenommen. Die Versuche wurden mit einem direkteinspritzenden  
15 Ottomotor im Magermixbetrieb (30 Sekunden Magerbetrieb mit  $\lambda = 1,5$  und 2 Sekunden Fettbetrieb mit  $\lambda = 0,75$ ) durchgeführt. Wie aus dem Vergleich der Meßreihen zu erkennen ist, sinkt die Lebensdauer des Katalysators bei erhöhtem Schwefelgehalt drastisch.

5 **Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffes an Bord eines Kraftfahrzeugs durch Abtrennung der schwefelhaltigen Komponenten des motorischen Kraftstoffs mittels selektiver Flüssigphasen-Adsorption an einem Adsorptionsmaterial.  
10
2. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial eine innere Oberfläche von 10 bis 1600 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial Al, Mg, Si oder Ti in oxidischer Form enthält, wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Zeolithe, Hydrotalcite, Mischoxide oder Dotierungen der genannten Substanzen mit einem Metall, wie z.B. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetall, Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, V, Zn.  
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial ein biogenes Material, wie z.B. ein Enzym, ist oder Mikroorganismen enthält.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Otto- oder Diesekraftstoff oder Kerosin oder Methanol ist.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der gewonnene schwefelarme Kraftstoff direkt genutzt wird oder in einem Vorratsbehälter aufgefangen wird.  
30

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der gewonnene schwefelarme Kraftstoff als Reduktionsmittel für Entstikungskatalysatoren im mageren Abgas eingesetzt wird.

5 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial in Reihenschaltung oder in Bypasschaltung zur Kraftstoffpumpe angeordnet ist.

10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der Bypasschaltung gewonnene schwefelarme Kraftstoff im Magerbetrieb des Motors oder bei der Desulfatisierung des Abgasnachbehandlungssystems des Motors eingesetzt wird.

15 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial zusammen mit dem Material für die Kraftstofffilterung in einer baulichen Einheit integriert ist.

20 11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Adsorptionsmaterial an Bord des Kraftfahrzeugs regeneriert wird oder ausgetauscht wird.

25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmequelle für die Regenerierung des Adsorptionsmaterials das Motoröl oder das Motorkühlmittel des Kraftfahrzeugs eingesetzt wird.



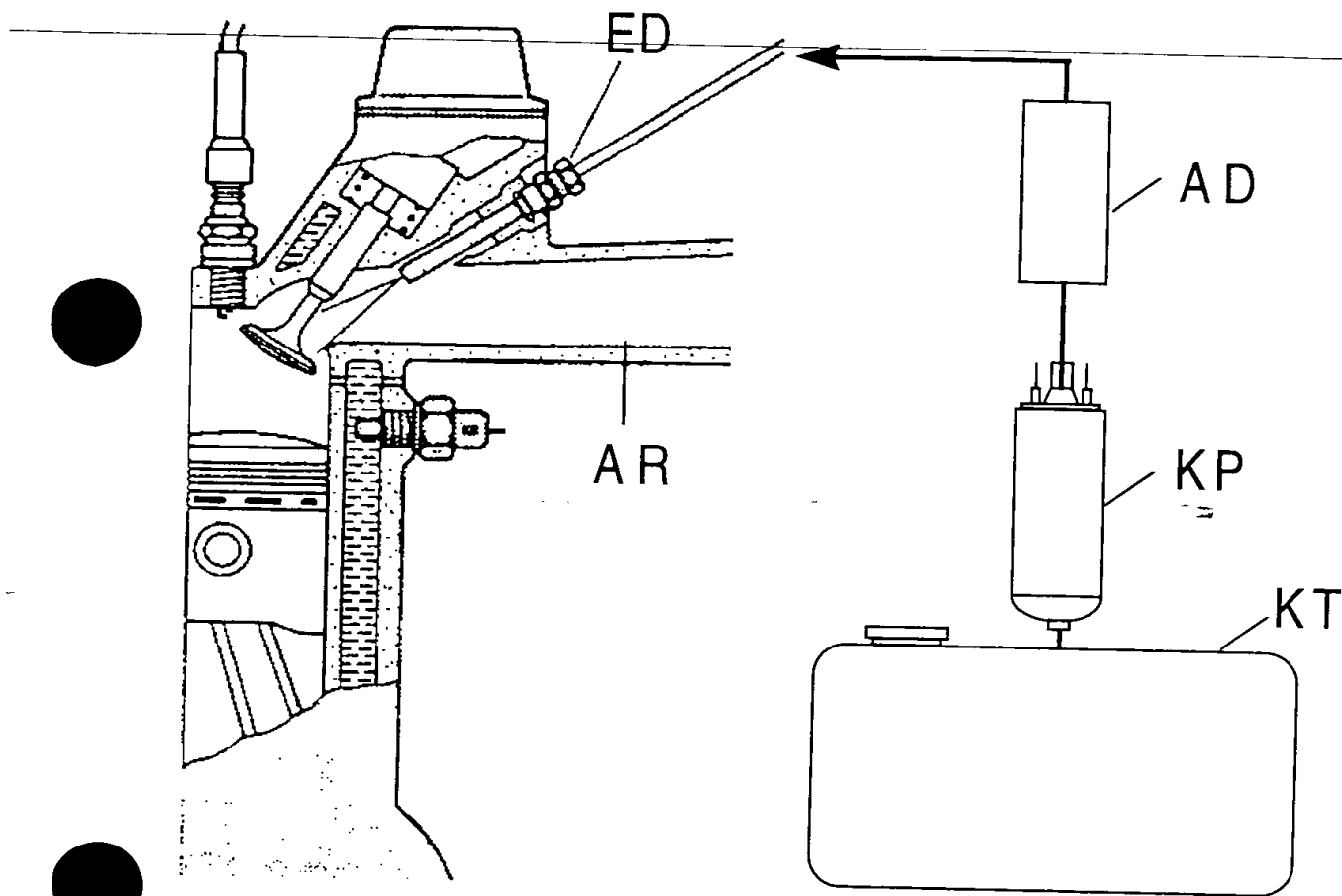


Fig. 1

20.1.99

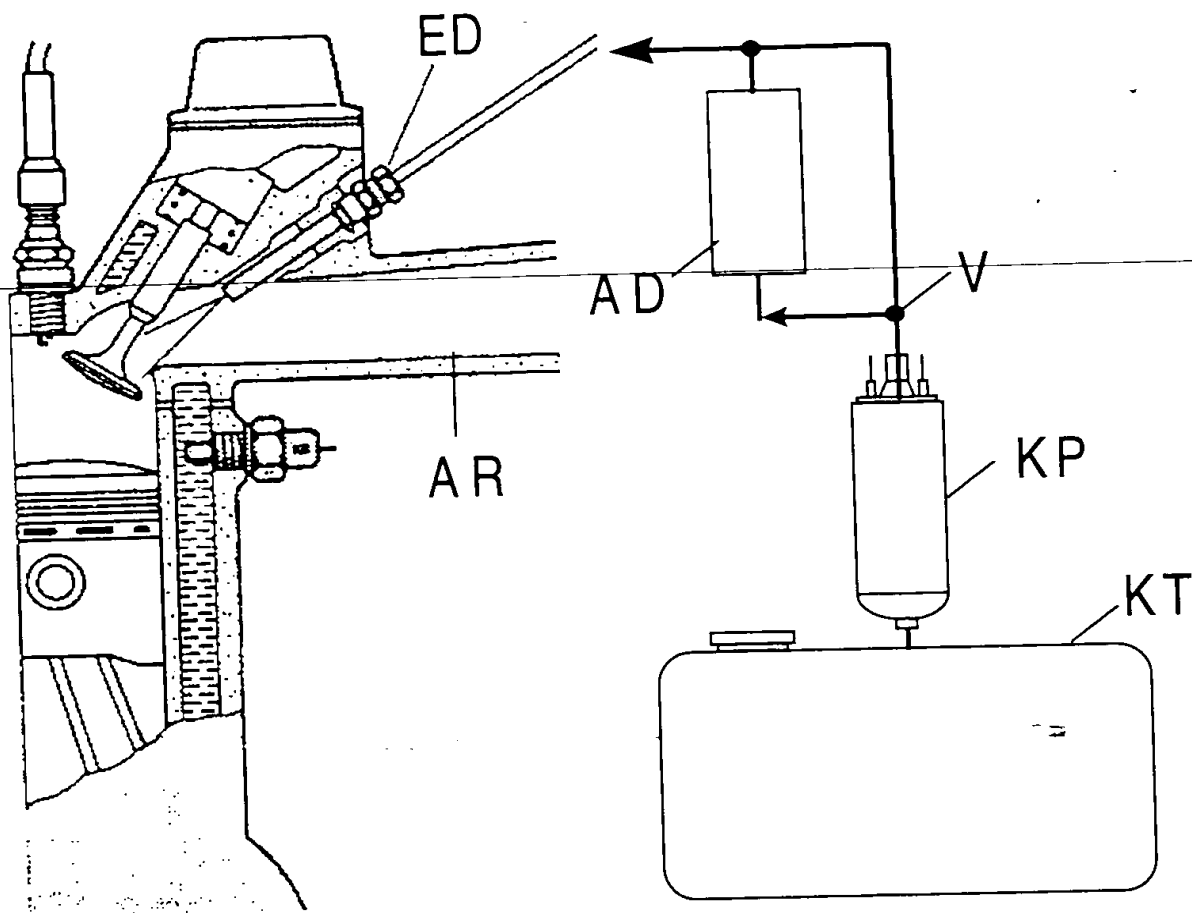


Fig. 2

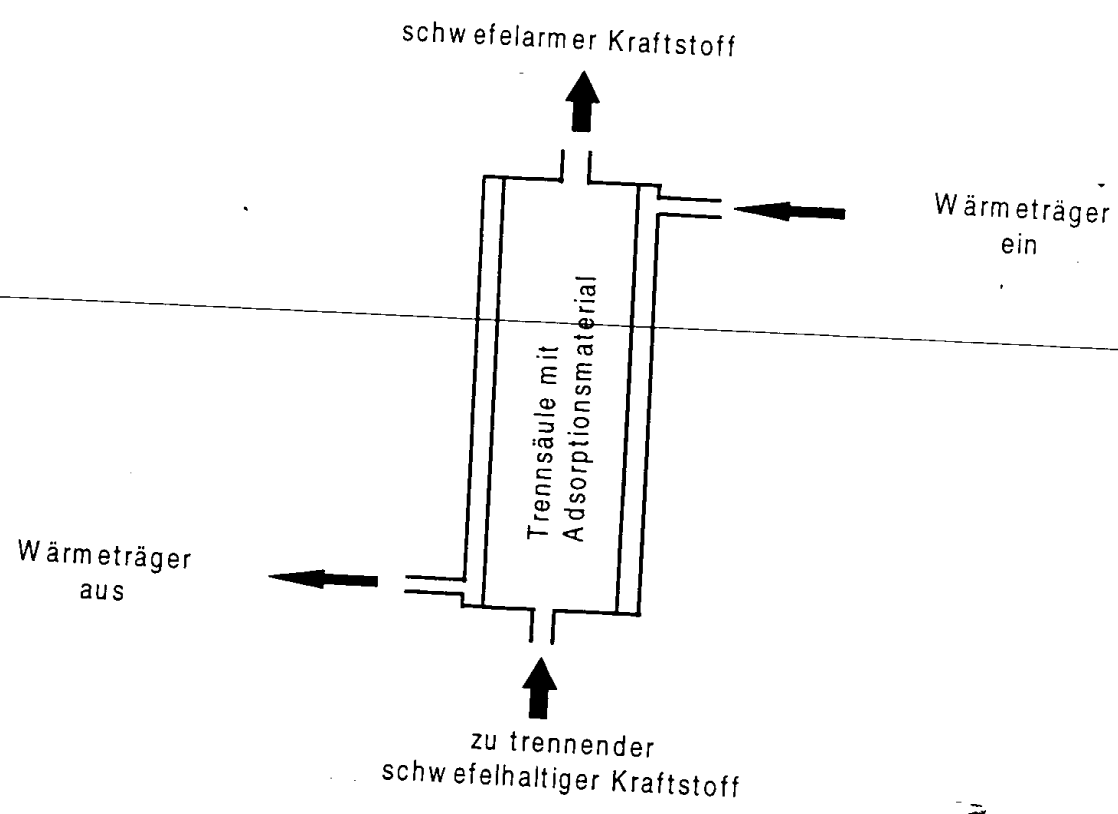


Fig. 3

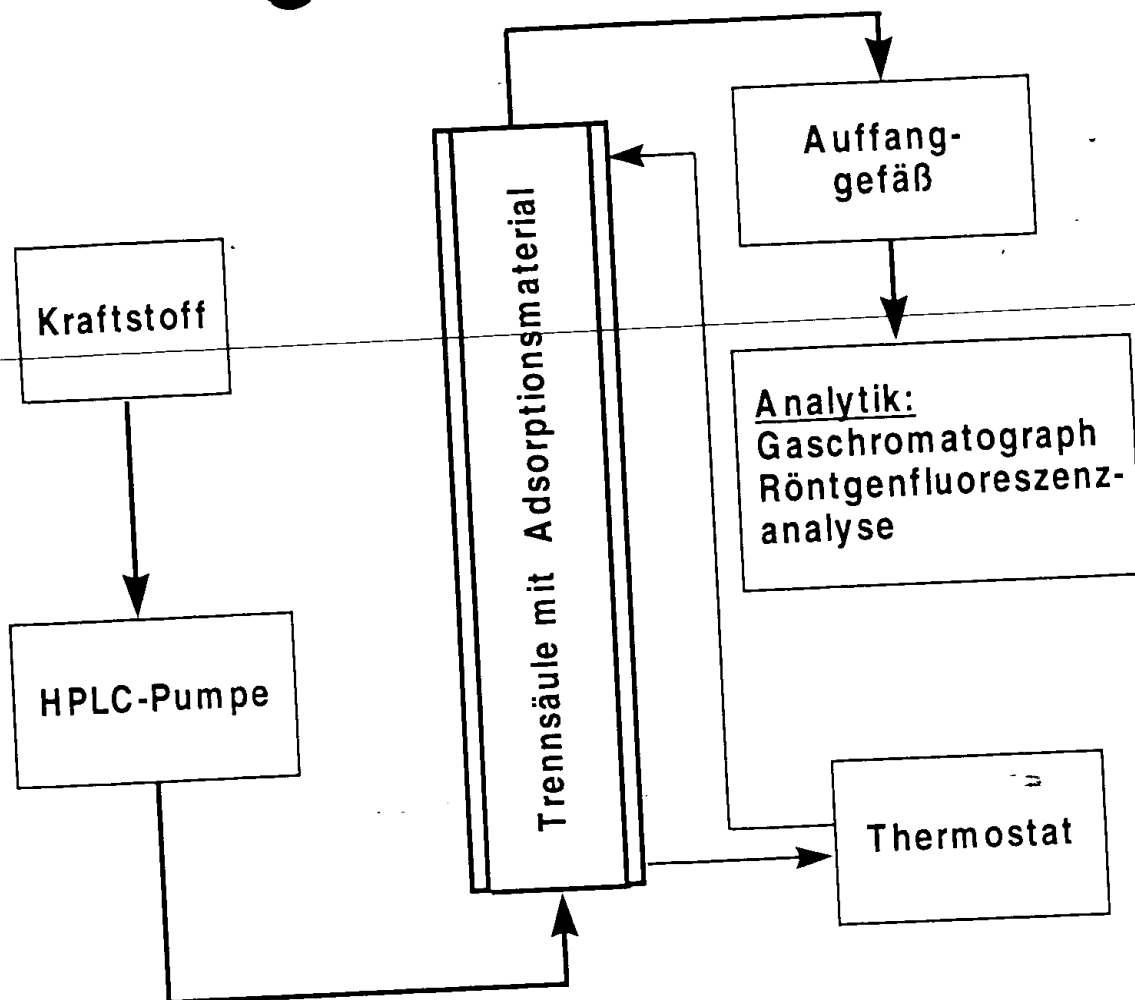


Fig. 4

- 12 -

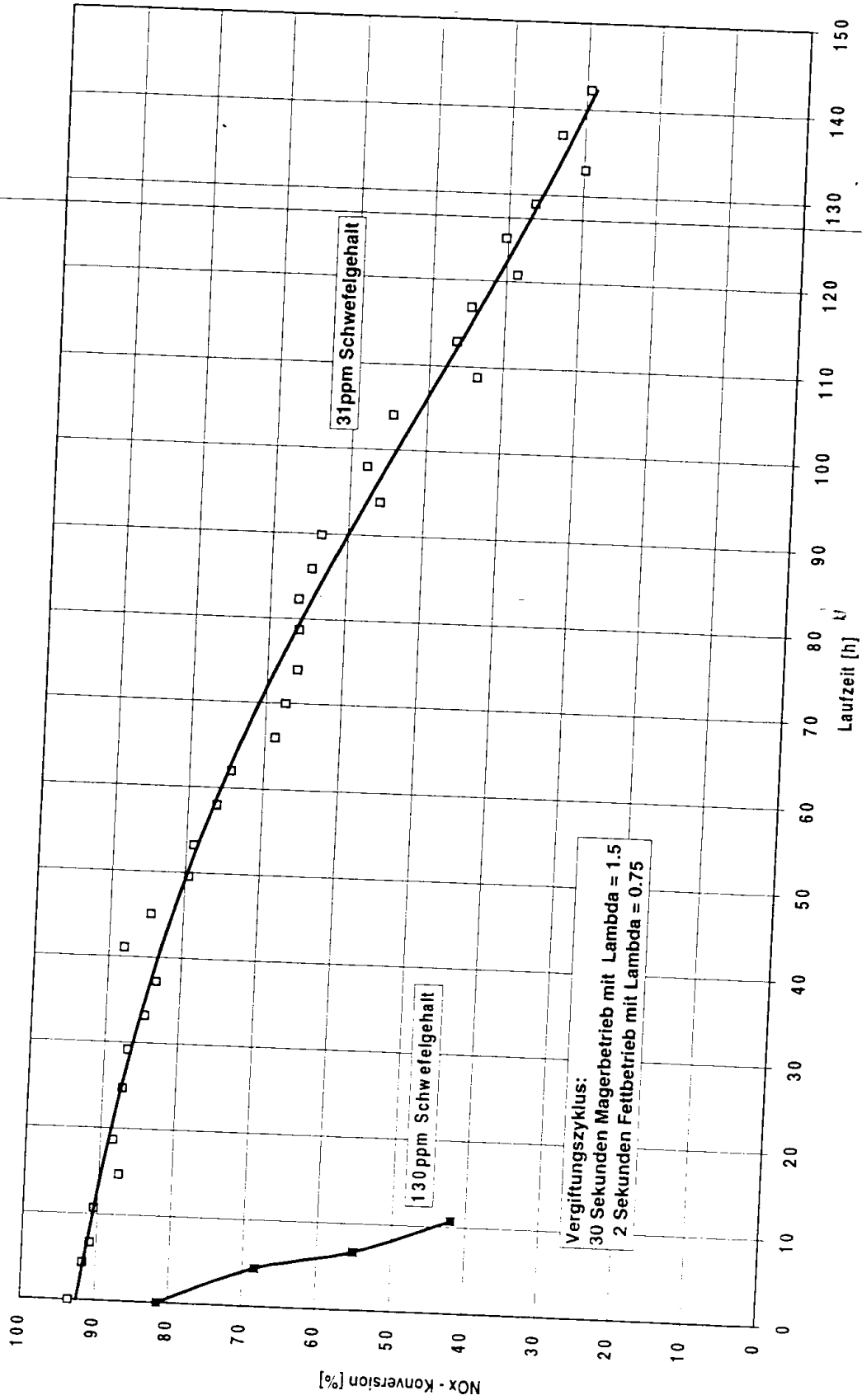


Fig. 5

Daimler-Benz  
Aktiengesellschaft

## 5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffes an Bord eines Kraftfahrzeugs durch Abtrennung der schwefelhaltigen Komponenten des motorischen Kraftstoffs mittels selektiver Flüssigphasen-Adsorption an einem Adsorptionsmaterial.